

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 048 617 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
02.11.2000 Patentblatt 2000/44

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C01B 33/26**, **C01F 7/02**,  
**C09K 3/14**, **C04B 35/626**

(21) Anmeldenummer: **00104675.4**

(22) Anmeldetag: **03.03.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **30.04.1999 DE 19919635**

(71) Anmelder:  
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**  
**60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Mangold, Helmut**  
**63517 Rodenbach (DE)**  
• **Golchert, Rainer**  
**64807 Dieburg (DE)**  
• **Deller, Klaus**  
**63515 Hainburg (DE)**  
• **Kerner, Dieter**  
**63540 Hanau (DE)**

(54) **Silicium-Aluminium-Mischoxid, Verfahren zur dessen Herstellung und die Verwendung des Mischoxids**

(57) Flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid mit einer Zusammensetzung von 1 bis 99,999 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rest  $\text{SiO}_2$ , welches im Röntgendiffraktogramm eine amorphe Struktur aufweist, und aus zusammengewachsenen Primärteilchen besteht, wobei in diesen Primärteilchen Kristallite vorliegen, und diese Kristallite Größen zwischen einem und 200 Nanometer aufweisen und die spezifische Oberfläche des Pulvers zwischen 5 und  $300\text{m}^2/\text{g}$  liegt, wird hergestellt, in dem man Silicium-Aluminiumhalogenide in einem bestimmten Verhältnis zueinander verdampft, und mit einem Traggas in einer Mischeinheit mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff homogen mischt, diese Mischung in einem Brenner bekannter Bauart verbrennt, und nach der Abtrennung der Feststoffe von der Gasphase gegebenenfalls am Produkt anhängende Halogenidreste durch einen weiteren Verfahrensschritt mit feuchter Luft bei erhöhter Temperatur abtrennt.

Gegenstand sind auch ein Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxides und die Verwendung davon zur Herstellung von Dispersionen, die zum Polieren insbesondere in der Elektronikindustrie (CMP) eingesetzt werden.



10nm

**Fig. 2**

**EP 1 048 617 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Silicium-Aluminium-Mischoxid, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie die Verwendung als Poliermittel in Dispersionen, die zum Polieren von elektronischen Bauteilen insbesondere für CMP-Anwendungen benutzt werden.

**[0002]** Aus der Patentschrift EP-0 585 544 sind flammenhydrolytisch hergestellte pulverförmige Silicium-Aluminium-Mischoxide amorpher Struktur mit einer Zusammensetzung von 65 bis 72,1 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 27,9 bis 35 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und einer BET-Oberfläche zwischen 20 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$  bekannt.

**[0003]** Gegenstand der Erfindung ist ein flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 1 bis 99,999 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vorzugsweise 40 bis 80 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rest  $\text{SiO}_2$ , welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es im Röntgendiffraktogramm eine amorphe Struktur aufweist, und aus zusammengewachsenen Primärteilchen besteht, wobei in diesen Primärteilchen Kristallite vorliegen, und diese Kristallite Größen zwischen einem und 200 Nanometer aufweisen und die spezifische Oberfläche des Pulver zwischen 5 und 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 50 bis 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , liegt.

**[0004]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten erfindungsgemäßen Silicium-Aluminium-Oxid-Pulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Silicium- und Aluminiumhalogenide in einem bestimmten Verhältnis zueinander verdampft, und mit einem Traggas in einer Mischeinheit mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff homogen mischt, diese Mischung in einem Brenner bekannter Bauart verbrennt, und nach der Abtrennung der Feststoffe von der Gasphase gegebenenfalls am Produkt anhängende Halogenidreste durch einen weiteren Verfahrensschritt mit feuchter Luft bei erhöhter Temperatur abtrennt.

**[0005]** Es hat sich nun gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Silicium-Aluminium-Mischoxide, die zu einer Dispersion verarbeitet werden, hervorragende Eigenschaften als Poliermittel aufweisen.

**[0006]** Insbesondere können diese Dispersionen zum Polieren in der Elektronikindustrie (CMP) eingesetzt werden.

**[0007]** Das erfindungsgemäße Silicium-Aluminium-Mischoxid kann weiterhin als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, als Füllstoff für Polymere, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder Glasfasern, als Trennhilfsmittel, in der Kosmetikindustrie, als Absorbermaterial, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, als Wärmedämmmaterial, als Fließhilfsmittel, in der Dentalindustrie, als Hilfsstoff in der pharmazeutischen Industrie, in der Lackindustrie, bei PET-Film-Anwendungen, in Fluoreszenz-Röhren,

als Ausgangsstoff zur Herstellung von Filterkeramiken oder Filtern, in Tonerpulvern, als Rostschutzmittel, als Mittel zum Film-Coaten von Polyethylen (PET) und Polyvinylacetat, in Tinten, in Batterieseparatoren eingesetzt werden.

## Beispiele

**[0008]** Entsprechend der im Beispiel 1 der EP-0 585 544 beschriebenen bekannten Brenneranordnung werden folgende Mengen zur Herstellung des Mischoxids vorgegeben:

### Beispiel 1:

**[0009]** Es werden 1,6  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Kern-oder Reaktionswasserstoff zusammen mit 5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 1,70 kg/h zuvor verdampftem  $\text{SiCl}_4$  vermischt. In diese etwa 200 °C heiße Mischung werden weiterhin 2,5 kg/h gasförmiges  $\text{AlCl}_3$  (das zuvor bei etwa 300°C verdampft wurde) zusätzlich eingespeist. Diese Mischung wird in einem Flammrohr verbrannt, wobei in dieses Flammrohr zusätzlich 12  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist werden.

**[0010]** Nach dem Passieren des Flammrohrs wird das entstehende Pulver in einem Filter oder Zyklon von den salzsäurehaltigen Gasen getrennt, und anhaftende Salzsäurereste werden durch Behandlung bei erhöhter Temperatur vom entstandenen Mischoxid abgetrennt.

**[0011]** Das Mischoxid weist dabei folgende analytischen Daten auf:

**[0012]** Spezifische BET-Oberfläche 56  $\text{m}^2/\text{g}$ , pH einer 4-prozentigen Dispersion 4,52, Schüttgewicht 49 g/l, Stampfgewicht 59 g/l. Zusammensetzung des Pulvers: 63,6 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 36,3 Gew.%  $\text{SiO}_2$ .

### Beispiel 2:

**[0013]** Es werden 1,2  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Kern-oder Reaktionswasserstoff zusammen mit 6  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 1,70 kg/h zuvor verdampftem  $\text{SiCl}_4$  vermischt. In diese etwa 200°C heiße Mischung werden weiterhin 2,5 kg/h gasförmiges  $\text{AlCl}_3$  (das zuvor bei etwa 300°C verdampft wurde) zusätzlich eingespeist. Diese Mischung wird in einem Flammrohr verbrannt, wobei in dieses Flammrohr zusätzlich 12  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist werden.

**[0014]** Nach dem Passieren des Flammrohrs wird das entstehende Pulver in einem Filter oder Zyklon von den salzsäurehaltigen Gasen getrennt, und anhaftende Salzsäurereste werden durch Behandlung bei erhöhter Temperatur vom entstandenen Mischoxid abgetrennt.

**[0015]** Das Mischoxid weist dabei folgende analytischen Daten auf:

**[0016]** Spezifische BET-Oberfläche 99  $\text{m}^2/\text{g}$ , pH einer 4-prozentigen Dispersion 3,9, Schüttgewicht 39 g/l, Stampfgewicht 48 g/l. Zusammensetzung des Pulvers: 64,3 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,52 Gew.%  $\text{SiO}_2$ .

**[0017]** Weitere Charakterisierung der Pulver:

**[0018]** Die Pulver weisen folgende Besonderheit

auf: Die Röntgendiffraktogramme dieser Pulver (Figur 1 von Beispiel 1) zeigen, daß praktisch keine kristallinen Phasen im Pulver vorhanden sind.

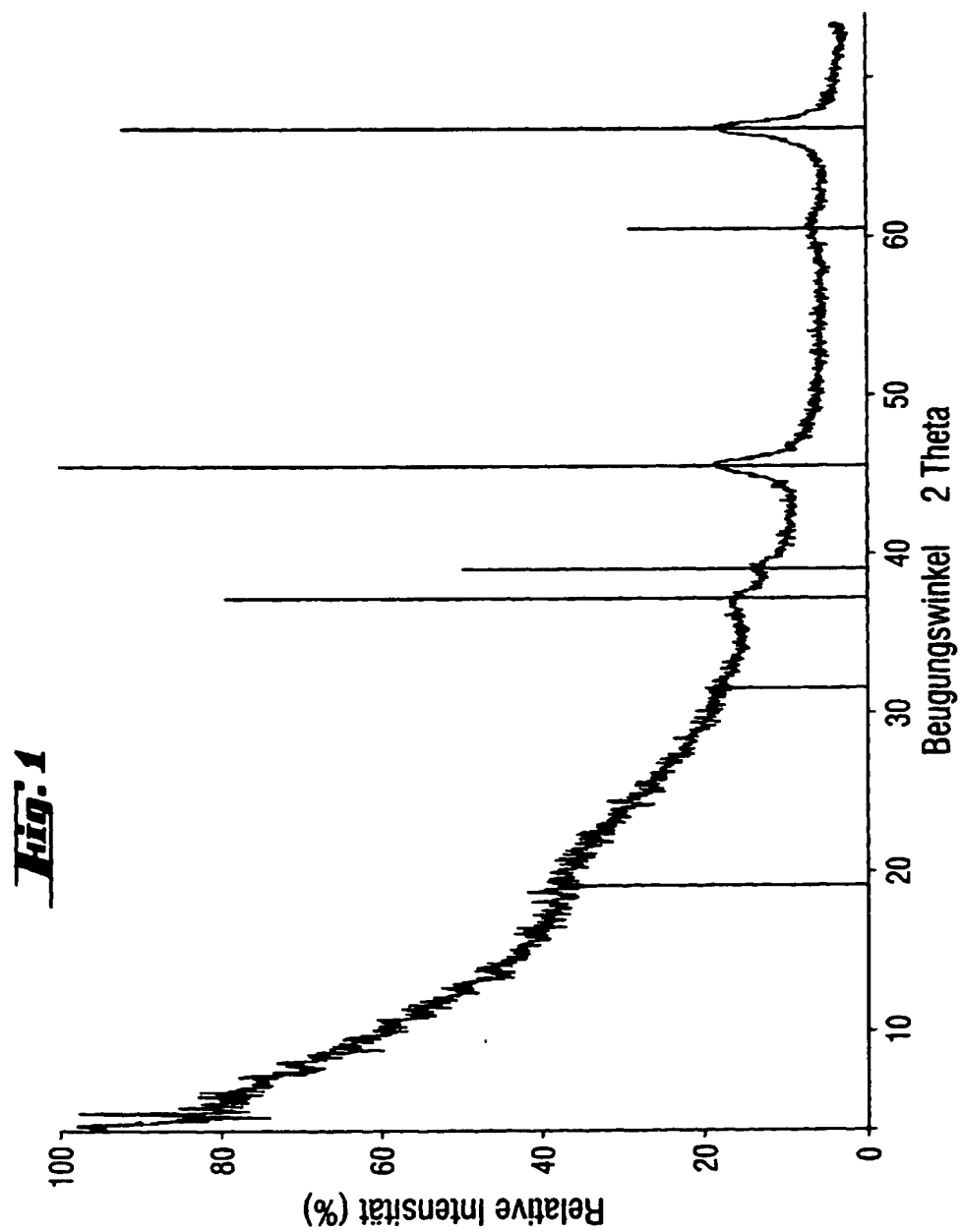
[0019] Gleichzeitig zeigt jedoch eine hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme, daß in den Primärpartikeln der Pulver teilkristalline Bereiche vorliegen, die wahrscheinlich für das gute Polierverhalten der aus diesen Mischoxiden hergestellten Dispersionen verantwortlich sind (Figur 2).

10

#### Patentsprüche

1. Flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 1 bis 99,999 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rest  $\text{SiO}_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß es im Röntgendiffraktogramm eine amorphe Struktur aufweist, und aus zusammengewachsenen Primärteilchen besteht, wobei in diesen Primärteilchen Kristallite vorliegen, und diese Kristallite Größen zwischen einem und 200 Nanometer aufweisen und die spezifische Oberfläche des Pulver zwischen 5 und 300  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. 15
2. Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxides nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium- und Aluminiumhalogenide in einem bestimmten Verhältnis zueinander verdampft, und mit einem Traggas in einer Mischeinheit mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff homogen mischt, diese Mischung in einem Brenner bekannter Bauart verbrennt, und nach der Abtrennung der Feststoffe von der Gasphase gegebenenfalls am Produkt anhängende Halogenidreste durch einen weiteren Verfahrensschritt mit feuchter Luft bei erhöhter Temperatur abtrennt. 25
3. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxides nach Anspruch 1 zur Herstellung von Dispersionen, die zum Polieren insbesondere in der Elektronikindustrie (CMP) eingesetzt werden. 40
4. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxides nach Anspruch 1 als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, als Füllstoff für Polymere, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder Glasfasern, als Trennhilfsmittel, in der Kosmetikindustrie, als Absorbermaterial, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, als Wärmedämmmaterial, als Fließhilfsmittel, in der Dentalindustrie, als Hilfsstoff in der pharmazeutischen Industrie, in der Lackindustrie, bei PET- 50

Film-Anwendungen, in Fluoreszenz-Röhren, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Filterkeramiken oder Filtern, in Tonerpulvern, als Rostschutzmittel, als Mittel zum Film-Coaten von Polyethylen (PET) und Polyvinylacetat, in Tinten, in Batterieseparatoren.





10nm

***Fig. 2***



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 4675

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	EP 0 585 544 A (DEGUSSA) 9. März 1994 (1994-03-09) * das ganze Dokument *	1, 2, 4	C01B33/26 C01F7/02 C09K3/14 C04B35/626
Y	—	3	
Y	EP 0 554 908 A (NORTON CO) 11. August 1993 (1993-08-11) * Ansprüche 11, 12 *	3	
A	* Seite 4, Zeile 23 - Zeile 47; Ansprüche 1-3 *	1	
A	US 4 960 738 A (HORI SABURO ET AL) 2. Oktober 1990 (1990-10-02)		
A	EP 0 023 588 A (DEGUSSA) 11. Februar 1981 (1981-02-11)		
A	US 5 384 306 A (KOENIG THEO ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B C01F C09K C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. April 2000</b>	Prüfer <b>Zalm, W</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichttechnische Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (PUC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 4675

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-04-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0585544 A	09-03-1994	DE 4228711 A	03-03-1994
		DE 59308133 D	19-03-1998
		JP 2533067 B	11-09-1996
		JP 6199516 A	19-07-1994
		US 5380687 A	10-01-1995
		US 5424258 A	13-06-1995
EP 0554908 A	11-08-1993	AT 139982 T	15-07-1996
		AU 650382 B	16-06-1994
		AU 3201293 A	12-08-1993
		BR 9300492 A	10-08-1993
		CA 2088282 A	06-08-1993
		DE 69303383 D	08-08-1996
		DE 69303383 T	06-02-1997
		JP 2944839 B	06-09-1999
		JP 5345611 A	27-12-1993
US 4960738 A	02-10-1990	JP 1119559 A	11-05-1989
		DE 3835966 A	11-05-1989
EP 0023588 A	11-02-1981	DE 2931585 A	12-02-1981
		AT 873 T	15-05-1982
		DE 3060306 D	03-06-1982
		JP 56026717 A	14-03-1981
		US 4286990 A	01-09-1981
US 5384306 A	24-01-1995	DE 4214724 A	11-11-1993
		JP 6092712 A	05-04-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82